

PCT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT**NOTIFICATION OF ELECTION**

(PCT Rule 61.2)

To:

Assistant Commissioner for Patents
 United States Patent and Trademark
 Office
 Box PCT
 Washington, D.C. 20231
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 08 June 2000 (08.06.00)	
International application No. PCT/EP99/07716	Applicant's or agent's file reference WW 5559-WO Pt
International filing date (day/month/year) 14 October 1999 (14.10.99)	Priority date (day/month/year) 16 October 1998 (16.10.98)
Applicant EGGERS, Holger et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

10 May 2000 (10.05.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Manu Berrod Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	--

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference WW 5559-WO Pt	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/07716	International filing date (day/month/year) 14 October 1999 (14.10.99)	Priority date (day/month/year) 16 October 1998 (16.10.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08K 13/02, C08J 5/18, B32B 27/34, C08K 13/02, 3/34		
Applicant WOLFF WALSRÖDE AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

RECEIVED

MAY 08 2002

TC 1700

Date of submission of the demand 10 May 2000 (10.05.00)	Date of completion of this report 29 June 2000 (29.06.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RECEIVED

NOV 19 1964

U.S. PATENT OFFICE

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/07716

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-24, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-9, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/07716

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The cited prior art does not disclose polyamide films with the spherulite structure defined in Claim 1 combined with the claimed type and quantity of nanofiller (but see Box VIII below). The examples and comparative examples show that by selecting the size and quantity of filler and observing particular process parameters (casting roll and cooling roll temperatures) it is possible to obtain the special spherulite structure, which is associated with advantageous physical properties (see the table on page 23) that could not be predicted on the basis of the cited prior art. The application therefore meets the requirements of PCT Article 33(2) and (3).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

Lines 27-29 on page 8 and the comparative examples (V2.2) indicate that the filler concentration must be between 0.01 and 1 wt.% relative to the total weight of layer (I). The claims do not include this essential feature and therefore fail to meet the requirements of PCT Article 6. Said feature should be added to the independent claims upon entry into the national phase. Moreover, in order to meet the requirement of unity of invention, Claim 7 should include a reference to the foils defined in Claim 1.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

T 18

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 03 JUL 2000

WIPO PCT

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts WW 5559-WO Pt	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/07716	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 14/10/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 16/10/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08K13/02		
Anmelder WOLFF WALSRODE AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 10/05/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 29.06.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde: <div style="display: flex; align-items: center;"> <div> Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465 </div> </div>	Bevollmächtigter Bediensteter Ellrich, K Tel. Nr. +49 89 2399 8295



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/07716

I. Grundlag des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-24 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-9 ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-9
	Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche 1-9
	Nein: Ansprüche
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-9
	Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt V: Der zitierte Stand der Technik offenbart keine Polyamidfolien mit der im Anspruch 1 definierten Sphärolithstruktur kombiniert mit den Art und Menge an Nanofüllstoff (siehe jedoch Punkt VIII unten). Die Beispiele und Vergleichsbeispiele zeigen auf, daß durch Auswahl der Größe und Menge an Füllstoff sowie durch Einhaltung bestimmter Verfahrensparameter (Temperaturen der Gieß- und Kühlwalzen) die besondere Sphärolithstruktur erhalten wird, welche mit vorteilhaften physikalischen Eigenschaften verknüpft ist (s. S. 23, Tabelle), wie sie aus dem zitierten Stand der Technik nicht zu erwarten waren. Die Erfordernisse der Artikel 33(2) und 33(3) PCT sind somit erfüllt.

Zu Punkt VIII: Seite 8, Z. 27-29 und die vorliegenden Vergleichsbeispiele (V2.2) zeigen auf, daß der Füllstoff nur in einer Konzentration vom 0.01-1 Gew% bez. auf das Gesamtgewicht der Schicht (I) vorliegen darf. Da die vorliegenden Ansprüche dieses essentielle Merkmal nicht enthalten, erfüllen sie nicht die Erfordernisse des Art. 6 PCT. Dieses Merkmal sollte somit bei Eintritt in die nationalen Phasen in die unabhängigen Ansprüche eingefügt werden. Ferner sollte Anspruch 7 einen Rückbezug auf die Folien des Anspruch 1 enthalten, um die Erfordernisse der Einheitlichkeit zu erfüllen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08K 13/02, C08J 5/18, B32B 27/34 // (C08K 13/02, 3:34, 5:20)	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/23515 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. April 2000 (27.04.00)
---	-----------	--

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07716 (22) Internationales Anmeldedatum: 14. Oktober 1999 (14.10.99) (30) Prioritätsdaten: 198 47 844.5 16. Oktober 1998 (16.10.98) DE 198 47 845.3 16. Oktober 1998 (16.10.98) DE 199 35 324.7 28. Juli 1999 (28.07.99) DE 199 37 117.2 6. August 1999 (06.08.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WOLFF WALSRODE AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE]; D-29655 Walsrode (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EGGERS, Holger [DE/DE]; Osterkamp 28, D-29664 Walsrode (DE). GASSE, Andreas [DE/DE]; Ricarda-Huch-Strasse 17, D-29664 Walsrode (DE). EILERS, Bernd [DE/DE]; Berthold-Schwarz-Strasse 1, D-29699 Bomlitz (DE). KLEIN, Rudi [DE/DE]; Krelin- gen 86a, D-29664 Walsrode (DE). MÜLLER, Claudia [DE/DE]; Hermann-Löns-Strasse 6, D-29664 Walsrode (DE). KASCHEL, Gregor [DE/DE]; Eschenring 1A, D-29664 Walsrode (DE). BRANDT, Rainer [DE/DE]; Am Berge 8, D-29664 Walsrode (DE). NEUBAUER, Dieter [DE/DE]; Am Eichenkamp 37, D-29699 Bomlitz (DE).	(74) Anwalt: PETTRICH, Klaus-Günter; Bayer Aktiengesellschaft, D-51368 Leverkusen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.
---	---

(54) Title: FLEXIBLE FILM PROVIDED WITH A FINE SPHERULITIC POLYAMIDE LAYER CONTAINING NANOSCALAR, ANISOTROPIC NUCLEATING AGENTS

(54) Bezeichnung: FLEXIBLE FOLIE MIT FEINSPHÄROLITHISCHER POLYAMIDSCHICHT, ENTHALTEND NANOSKALIGE, ANISOTROPE NUKLEIERUNGSMITTEL

(57) Abstract

The invention relates to a film comprising at least one layer (I) essentially made of spherulitic crystallized polyamide containing solid, anisotropic nucleating fillers (A) as dispersed constituents. The film is characterized in that the fillers (A) in layer (I) have an expansion of no greater than 10 nm in the numerical weighted average of all dispersed constituents of the fillers (A) in at least one direction (rl) which can be freely selected for each dispersed constituent. In addition, the individual spherulites in layer (I) have a diameter of a numeric average no greater than 1000 nm and no less than 100 nm in at least one plane which is perpendicular to the film surface. The numerically predominant portion of dispersed constituents of the fillers (A) in layer (I) represent the crystal nucleus of a spherulite each time. The invention also relates to the use of the inventive film as packaging material.

(57) Zusammenfassung

Beschrieben wird eine Folie mit wenigstens einer Schicht (I) aus im wesentlichen sphärolithisch kristallisiertem Polyamid, enthaltend feste, anisotrope, nukleierende Füllstoffe (A) als dispergierte Bestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllstoffe (A) in Schicht (I) im zahlengewichteten Mittel aller dispergierten Bestandteile der Füllstoffe (A) in wenigstens einer, für jeden dispergierten Bestandteil frei wählbaren Richtung (rl) eine Ausdehnung von nicht mehr als 10 nm aufweisen und die einzelnen Sphärolithe in Schicht (I) in wenigstens einer, zur Folienoberfläche senkrechten, Ebene einen Durchmesser von im zahlenmäßigen Mittel nicht über 1000 nm und nicht unter 100 nm aufweisen und der zahlenmäßig überwiegende Teil dispergierten Bestandteile der Füllstoffe (A) in Schicht (I) jeweils den Kristallisationskeim eines Sphärolithen darstellt. Ebenfalls beschrieben wird diese Verwendung als Verpackungsmaterial.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Flexible Folie mit feinsphärolithischer Polyamidschicht enthaltend nanoskalige, anisotrope Nukleierungsmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft eine flexible polyamidhaltige Folie mit wenigstens einer Schicht aus Polyamid, enthaltend nanoskalige, anisotrope, nukleierende Füllstoffe. Die Polyamidschicht zeichnet sich durch eine feinkristalline Sphärolithstruktur aus. Die erfindungsgemäße Folie weist neben einem hervorragenden optischen Erscheinungsbild eine hohe Steifigkeit bei guter Gleitfähigkeit und geringem Nachschumpf auf. Die Erfindung umfaßt auch die Verwendung der Folie für die Herstellung von Verpackungen sowie die Verwendung insbesondere für die Verpackung von Lebensmitteln, für Bedruckung sowie Bedampfung mit Metall- oder Oxidschichten.

Polyamidhaltige Folien kommen in großem Umfang u.a. bei der Verpackung von Lebensmitteln zum Einsatz.

Vorteile des Werkstoffes Polyamid sind eine hohe mechanische Festigkeit, eine gute Barriere gegen Sauerstoff, Kohlendioxid und andere unpolare Gase sowie eine hohe Temperaturbeständigkeit und Kratzfestigkeit.

Eine für die Funktion der Folie in Verpackungsanwendungen geforderte zentrale Eigenschaft ist eine ansprechende Optik. Es ist ein hoher Glanz sowie eine geringe Trübung der polyamidhaltigen Folie gefordert.

Daneben ist in vielen Fällen eine hohe Steifigkeit bei niedrigen elastischen Deformationen notwendig. Diese ist Voraussetzung beispielsweise für einen schnellen und störungsfreien Lauf durch Verpackungsmaschinen üblicher Bauart. Beispielsweise führen hohe elastische Deformationen in der Siegelstation von Verpackungsmaschinen zur Entstehung von Falten in der Packung. Dies ist grundsätzlich unerwünscht. Die Funktionsweise entsprechender Maschinen ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology* (Hrg. M.

Bakker, D. Eckroth; John Wiley & Sons, 1986) beschrieben. Als geeignetes Maß für die Steifigkeit einer Folie kann der E-Modul nach DIN EN ISO 527 herangezogen werden.

- 5 Für viele Anwendungen ist schließlich eine gute Gleitfähigkeit der polyamidhaltigen Folie gefordert. Dabei ist zwischen der Gleitfähigkeit der Folie auf einer gleichartigen Folienoberfläche sowie auf einer Metalloberfläche zu unterscheiden. Ein geeignetes Maß für die Gleitfähigkeit ist der Gleitreibkoeffizient nach DIN 53 375.
- 10 Polyamid ist ein teilkristallines thermoplastisches Polymer. Das sich in einer Folie einstellende Gefüge des Polyamid ist dabei in hohem Maße von den Verarbeitungsbedingungen sowie der Zusammensetzung des Polyamid abhängig.
- 15 Je langsamer die Abkühlgeschwindigkeit des Polyamids ist, desto größere kristalline Strukturen können sich durch eine Kristallisation herausbilden. Diese Strukturen stören um so mehr das optische Erscheinungsbild der Folie, je größer sie sind. Grobkristalline PA-Folien weisen daher eine unerwünscht hohe Trübung und einen ebenfalls unerwünscht niedrigen Glanz auf.
- 20 Bei einer schnellen Abkühlung aus der Schmelze hingegen ist durch die gegenüber anderen Thermoplasten wie beispielsweise Polyethylen verhältnismäßig langsame Kristallisation von Polyamid der größte Teil des Kristallisationsvorgangs in der Folie mit der Formgebung noch nicht abgeschlossen. Insbesondere in nicht nukleierten Systemen kann sich wegen der im Verhältnis zur Kristallisationsgeschwindigkeit zu
- 25 schnellen Abkühlung ein metastabiler Zustand ergeben, der zu einer Nachkristallisation des Polyamids über einen längeren Zeitpunkt im Anschluß an die Herstellung führt. Durch die mit einer Kristallisation einhergehende Verringerung des spezifischen Volumens des Polyamids kommt es so zu einem Nachschrumpf einer solchen Folie auf der Rolle. Dies ist grundsätzlich unerwünscht. Wesentliche daraus erwach-
- 30 sende Nachteile sind eine schlechte Planlage der Folie aufgrund eines ungleichmäßigen Schrumpfes sowie eine mit wachsender Entfernung vom Rollenkern hin zuneh-

mende Breitenabweichung der Folie. Die nicht auskristallisierte Folie läßt sich darüberhinaus wegen ihrer unzureichenden Festigkeit und hohen Klebeneigung nur schwer im Produktionsprozeß beherrschen.

5 Die Herstellung von Polyamidfolien kann nach dem Flach- oder dem Schlauchfolienverfahren erfolgen. Dabei bietet sowohl das Flach- als auch das Schlauchfolienverfahren die Möglichkeit, die Schmelze entweder sehr langsam oder sehr schnell abzukühlen. Im Falle des Schlauchfolienverfahrens kommt für sehr schnelle Abkühlungen in der Regel Wasser als Kühlmedium zum Einsatz.

10

Innerhalb der genannten Verfahren zur Herstellung von Folien sind auch solche Prozesse möglich, in denen die extrudierte Schmelze zunächst schroff abgekühlt wird, um dann in einem weiteren Schritt bei höherer Temperatur wieder nachgetempert zu werden. Vorteile solcher Verfahren sind die verbesserte Optik der PA-Folien sowie
15 der aufgrund der Vorwegnahme in der Temperung geringe Nachschrumpf der Folie auf der Rolle. Daneben erhalten solche Folien mit der Nachkristallisation im Tempereschritt eine höhere Festigkeit und eine bessere Gleitfähigkeit.

20

Auch dieses Verfahren ist sowohl im Flach- als auch im Schlauchfolienprozeß realisierbar. So kann im Flachfolienverfahren eine Nachtemperung auf einer der kalt eingestellten Gießwalze nachgeschalteten höher temperierten Walze erfolgen. Im Schlauchfolienprozeß kann eine Nachtemperung entweder in einer Flüssigkeit, vorzugsweise wiederum Wasser, oder in Luft erfolgen.

25

DE-A-3 308 296 offenbart ein Verfahren, nach dem ein zunächst schroff abgeschreckter Schlauch mit außenliegender Polyamidschicht einer Nachtemperung und Befeuchtung unterzogen werden kann. Der Schlauch ist daher besonders für die Verwendung als Wursthülle geeignet. Das hier zugrundeliegende Verfahren besteht in der Abschreckung in einem Wasserbad sowie in der anschließenden Temperung in
30 einem zweiten Wasserbad, wodurch der Schlauch auch befeuchtet wird. Solche Systeme weisen als Vorteil eine höhere elastische Dehnbarkeit als konventionell er-

zeugte Strukturen auf. Dies ist aus oben genannten Gründen für die Anwendung als Verpackungsfolien jedoch nachteilig.

5 Daneben ist in vielen Fällen aus ökonomischen Gründen das Flachfolienverfahren gegenüber dem Schlauchfolienprozeß bevorzugt. So liegt die Ausstoßleistung von Flachfolienanlagen regelmäßig deutlich höher und die Fertigungskosten entsprechend niedriger als bei vergleichbaren Schlauchfolienanlagen.

10 Es ist ein Flachfolienprozeß Stand der Technik, bei dem ein Flachfilm mit dem Aufbau PP//PA6//PP oder PE//PA//PE zunächst über eine kalte Gießwalze abgeschreckt, um dann auf einer heißtemperierten Folgewalze nachkristallisiert zu werden. Eine Charakterisierung der PA-Schicht der so gewonnenen Folien mittels DSC zeigt, daß auf diese Weise die sonst bei schroffer Abschreckung übliche Nachkristallisation des PA vermieden werden kann. Entsprechend weisen die Folien auch keinen Nach-

15 schrumpf auf dem Wickel auf. Andere Eigenschaften der so hergestellten Folienverbunde werden nicht beschrieben.

20 Ein solches Verfahren erweist sich jedoch auf die typischerweise im Produktionsmaßstab herrschenden Bedingungen - eine rationelle und ökonomische Fertigung bedingt in der industriellen Praxis hohe Bahngeschwindigkeiten und Folienbreiten - als nicht übertragbar.

25 In der Regel sind auch reine Polyamidfolien und nicht symmetrische Folien mit dem Aufbau PP//PA//PP oder PE//PA//PE erwünscht. Das naheliegende Weglassen der polyolefinischen Außenschichten führt zwar auf reine Polyamidfolien, bringt jedoch erhebliche verfahrenstechnische Probleme mit sich, die in den folgenden Beispielen im Detail dargestellt sind. Grundsätzlich lassen sich jedoch die Polyamidfolien bei hohen Bahngeschwindigkeiten nicht plan von der kalt eingestellten Gießwalze ab-

30 lösen. So weisen Flachfolien im Randbereich lokal höhere Dicken als in der Mitte auf. Dieser verdickte Rand wird im folgenden auch als Wulst bezeichnet. Im Wulstbereich wird die Folie in der Regel auch mit Druckluft auf der Gießwalze fixiert, so

daß die Folienbreite während des gesamten Kontaktes mit der Gießwalze konstant bleibt. Aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit von Polyamid und anderen Thermoplasten kommt es im Wulstbereich zu einer langsameren Abkühlung des Polyamid als in Folienmitte. Dadurch bildet sich in der Wulst ein anderes Gefüge als im dünneren Bereich in Folienmitte aus. In der Praxis führt dies bei kalten Gießwalzentemperaturen auf eine Verkürzung der Folienlängen im Wulstbereich. Aus diesem Grunde und wegen der geringen Festigkeit der amorphen Polyamidfolie in Bahnmitte läßt sich die Folie nicht plan von der Gießwalze abnehmen, sondern weist erhebliche Falten auf. Die Faltenbildung wiederum führt zu einem nicht über die gesamte Fläche durchgehenden Kontakt der Folie mit der nachfolgenden heißtemperierten Walze, so daß mit Abschluß der dort erfolgenden Nachkristallisation die fehlende Planlage der Folie irreversibel wird. Weitere Verarbeitungsschritte, wie beispielsweise eine Kaschierung, Bedruckung oder Wicklung, lassen sich mit einer solchen nicht planliegenden Folie nicht realisieren.

WO 98/05716 offenbart ein Verfahren, in dem eine Schlauch- oder Breitschlitzfolie zunächst auf Temperaturen von 0 bis 30°C abgekühlt und anschließend in einer zweiten Stufe auf Temperaturen von 50 bis 95°C erwärmt wird. Dabei enthält eine solche Folie ein Polyamid, das mit plättchenförmigen Füllstoffen, gekennzeichnet durch ein Verhältnis von Durchmesser zu Länge von 5:1 bis 100:1, bevorzugt Schichtsilikaten, insbesondere Glimmer, zwischen 0,1 und 15 Gew.-% gefüllt ist. Die Anwesenheit des Füllstoffes bewirkt hierbei insbesondere eine geringere Durchlässigkeit gegenüber Gasen sowie ein verbessertes Verarbeitungsverhalten bei einer anschließenden biaxialen Verstreckung der Folie. Beschriebene Füllstoffe wie der genannte Glimmer weisen Durchmesser von 0,1 bis 50 µm, bevorzugt 1 bis 20 µm auf. Der Einsatz solcher Füllstoffe erweist sich jedoch, wie im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen Beispielen und Vergleichsbeispielen erkennbar, nicht generell als vorteilhaft, um die oben beschriebenen Nachteile beim Flachfilmverfahren mit einer kalttemperierten Gießwalze und heißtemperierten Nachfolgewalze zu eliminieren. Zudem tragen genannte Füllstoffe durch ihre lichtstreuende Wirkung in erheblichem Maße zu einer Eintrübung der Folie bei.

Die Zugabe fester Partikel im Größenbereich von unterhalb eines Mikrometers in polymere Matrizen und speziell Polyamide ist ebenfalls seit längerem bekannt. Solche Systeme werden in Konzentrationen zwischen etwa 0,3 und 10 Gew.-% beschrieben. Als Vorteile ergeben sich bei höheren Anteilen erhöhte Steifigkeiten aufgrund der verstärkenden Wirkung der Füllstoffe sowie bei plättchenförmiger Struktur der verwendeten Füllstoffe auch eine höhere Sauerstoffbarriere aufgrund verlängerter Diffusionswege durch die polymere Matrix. Insbesondere kommen hier Schichtsilikate zum Einsatz, die im Gegensatz zu den in oben genannter Anmeldung WO 98/05716 Verwendung findenden Schichtsilikatsystemen durch geeignete Behandlung in lagenweise aufgeschlossener Form in die Polyamidmatrix eingebunden werden können.

EP-A-358 415 offenbart eine Folie aus einem Polyamidharz mit darin gleichmäßig dispergiertem Schichtsilikat, wobei die einzelnen Schichten des Schichtsilikats Dicken um 1 nm und Seitenlängen bis hinauf zu 1 μ m aufweisen können. Die Schichten liegen in der Polyamidmatrix durch geeigneten Aufschluß separiert vor. Mit diesem Material in Konzentrationen zwischen 1,2 und 6,5 Gew.-% Schichtsilikat hergestellte Folien zeichnen sich gegenüber solchen aus reinem Polyamid 6 durch eine deutlich erhöhte Sauerstoffbarriere und Steifigkeit aus. Die Gleiteigenschaften werden verbessert. Die Transparenz von einschichtigen amorph abgeschreckten Flachfolien sowie Blasfolien mit Wasserkühlung mit dem Aufbau Polyamid//Haftvermittler//PE-LD bleibt gegenüber reinem Polyamid 6 unverändert. Anhand aufgeführter Beispiele von PA6-Folien mit abgestuftem Gehalt an Schichtsilikat wird die signifikante Zunahme der Steifigkeit bei gleichzeitiger Versprödung im Bereich bis 3,0 Gew.-% Silikat deutlich. Daher sind solche allgemeinen Aufbauten für die hier vorliegenden Anforderungen nicht geeignet.

WO 93/04118, sowie WO 93/11190 und WO 93/04117 jeweils desselben Anmelders, offenbaren Polymer-Nano-Komposits mit ebenfalls plättchenförmigen Partikeln im Dickenbereich von wenigen Nanometern, die nicht durch Einpolymerisation sondern

durch mechanische Einarbeitung gewonnen werden. Insbesondere werden Komposite aus PA6 und Montmorillonit bzw. PA6 und Silikaten beschrieben mit zwischen 0,27 und 9 Gew.-% Füllstoffanteil. Messungen an Stäben aus entsprechendem Material ergeben bei einem Anteil von 0,27 % Silikat jedoch noch keine Erhöhung der Biegefestigkeit. Diese Materialien lassen sich ebenfalls zu Folien verarbeiten. Vorteilhaft ist in diesem Fall eine parallele Ausrichtung der plättchenförmigen Partikeln zur Folienoberfläche. Es werden Anwendungen als Monofolie sowie die Möglichkeit, Mehrschichtfolien herzustellen, beschrieben. Dabei können die aus diesem Material gefertigten Folien optional gereckt werden, um eine noch bessere Orientierung der Nanopartikeln zu erreichen. Hauptvorteil solcher Folien gegenüber solchen ohne nanoskalige Partikeln ist eine höhere Steifigkeit, die jedoch stets mit einer deutlich erhöhten Sprödigkeit einhergeht.

EP-A-818 508 offenbart eine Mischung aus 60-98% PA MXD6 mit 2 bis 40 % eines aliphatischen Polyamids, das wiederum inorganische Partikeln im Größenbereich von Nanometern enthält. Es werden Mischungen insbesondere mit PA 6 als aliphatischem Polyamid beschrieben. Daneben werden Mehrschichtfolien als daraus herstellbare Formteile beschrieben. Sämtliche genannten Aufbauten weisen als Vorteil eine hohe Sauerstoffbarriere auf, die auch durch eine Sterilisation nicht beeinträchtigt wird. Gegenüber einer Flachfolie aus reinem PA6 weist eine erfindungsgemäße Folie mit dem Aufbau PA 6/(80 % PA MXD6 + 20 % PA 6 mit Nanoteilchen)/PA 6 keine nennenswerte Verbesserung der Transparenz auf. Hauptnachteil solcher Strukturen mit einem hohen Anteil von PA MXD6 ist wiederum die erhöhte Sprödigkeit dieses Materials.

EP-A-810259 beschreibt ebenfalls eine Polyamidformmasse mit nanodispersen Füllstoffen. Durch Zugabe genügend feinteiliger Oxide, Oxihydrate oder Carbonate kann die dort gewünschte Barrierewirkung des Polyamid verbessert werden. Die Teilchen haben bevorzugt einen Durchmesser von weniger als 100 nm und werden in Konzentrationen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 1 bis 3 Gew.-% eingesetzt. Es werden auch mehrschichtige Folien mit wenigstens einer Schicht aus dieser

Formmasse zur Verbesserung der Sauerstoffsperre beschrieben. Die optischen Eigenschaften einer Folie aus einem mit 1 Gew.-% Silikat gefüllten Polyamid 6 verschlechtern sich jedoch gegenüber dem nicht additivierten System signifikant. Ebenso verschlechtert sich die Reißdehnung, und der Zugmodul verringert sich. Entsprechende Folien sind daher allgemein ebenfalls für den vorliegenden Anwendungsfall ungeeignet.

Es stellte sich angesichts des Standes der Technik die Aufgabe, eine flexible polyamidhaltige Folie bereitzustellen, die bei hervorragenden optischen Eigenschaften eine hohe Steifigkeit und gute Gleitfähigkeit aufweist. Sie soll auf üblichen Anlagen zur Herstellung von Folien, aus ökonomischen Gründen insbesondere auf Flachfolienanlagen, sicher und mit hohen Geschwindigkeiten herstellbar sein. Sie soll ferner im gewickelten Zustand nur einen minimalen, die Qualität des Wickels nicht beeinträchtigenden, Nachschrumpf aufweisen.

Erfindungsgemäß gelang dies durch Bereitstellung einer Folie mit wenigstens einer Schicht (I) aus im wesentlichen sphärolithisch kristallisiertem Polyamid enthaltend feste, anisotrope, nukleierende Füllstoffe (A), als dispergierte Bestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllstoffe (A) in Schicht (I) im zahlengewichteten Mittel aller dispergierten Bestandteile der Füllstoffe (A) in wenigstens einer, für jeden dispergierten Bestandteil frei wählbaren Richtung (r_1) eine Ausdehnung von nicht mehr als 10 nm aufweisen und die einzelnen Sphärolithe in Schicht (I) in wenigstens einer, zur Folienoberfläche senkrechten, Ebene einen Durchmesser von im zahlenmäßigen Mittel nicht über 1000 nm und nicht unter 100 nm aufweisen und der zahlenmäßig überwiegende Teil aller dispergierten Bestandteile der Füllstoffe (A) in Schicht (I) jeweils den Kristallisationskeim eines Sphärolithen darstellt.

Die Konzentration der Füllstoffe (A) in Schicht (I) liegt zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht (I).

Die erfindungsgemäße Folie kann zusätzlich zu Schicht (I) eine oder mehrere weitere polyamidhaltige Schichten enthalten. Bevorzugt ist eine solche Ausführung mit mehreren Schichten (I), die sich in der Zusammensetzung und/oder im Gefüge unterscheiden können.

5

Schicht (I) und gegebenenfalls vorhandene weitere polyamidhaltige Schichten können üblichen Additive enthalten.

10

Bevorzugt weisen die Füllstoffe in der frei wählbaren Richtung eine Ausdehnung von 0,1 bis 10 nm auf.

15

Bevorzugt ist eine Ausführung der erfindungsgemäßen Folie, in der Schicht (I) eine Außenschicht bildet. In einer solchen Ausführung enthält Schicht (I) bevorzugt als Antiblockmittel bekannte feste anorganische Partikel, die aus der Oberfläche der Schicht (I) hervortreten und auf diese Weise das Gleitverhalten der Folie verbessern. Hierfür geeignet sind Siliziumoxid, Calciumcarbonat, Magnesiumsilikat, Aluminiumsilikat, Calciumphosphat, Talkum und dergleichen. Bevorzugt kommt daraus Siliciumdioxid zum Einsatz. Wirksame Mengen liegen im Bereich von 0,1 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 2 Gew.-%. Die mittlere Teilchengröße liegt zwischen 20 1 und 10 µm, bevorzugt 2 und 7 µm, wobei hier Teilchen mit kugelförmiger Gestalt besonders geeignet sind. Andere Additive, die die Gleitfähigkeit der Schicht (I), auch in Zusammenwirken mit den genannten festen, als Antiblockmittel bekannten, Partikeln verbessern, sind die üblicherweise als Gleitmittel bezeichneten höheren aliphatischen Säureamide, höhere aliphatische Säureester, Wachse, Metallseifen sowie 25 Polydimethylsiloxane. Die wirksame Menge an Gleitmittel liegt im Bereich von 0,01 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 1 Gew.-%. Besonders geeignet ist der Zusatz von höheren aliphatischen Säureamiden im Bereich von 0,01 bis 0,25 Gew.-%. Ein insbesondere für Polyamid geeignetes aliphatisches Säureamid ist Ethylenbisstearyl- 30 amid.

Schicht (I) sowie die gegebenenfalls vorhandenen weiteren polyamidhaltigen Schichten enthalten in bevorzugter Form neben Polyamid keine weiteren thermoplastischen Materialien. Die Schicht (I) sowie die gegebenenfalls vorhandenen weiteren polyamidhaltigen Schichten jeweils ausmachende Polyamid enthält in bevorzugter Form jeweils eine Mischung aus verschiedenen Polyamiden mit wenigstens 90 Gew.-% Polyamid 6 oder ein Copolyamid mit wenigstens 90 Gew.-% aus ϵ -Caprolactam gebildeter Einheiten. Neben Polyamid 6 können Polyamide ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyamid 10, Polyamid 12, Polyamid 66, Polyamid 610, Polyamid 6I, Polyamid 612, Polyamid 6/66, Polyamid 6I/6T, Polyamid MXD6, Polyamid 6/6I, Polyamid 6/6T, Polyamid 6/IPDI oder andere aliphatische oder aromatische Homo- und Copolyamide oder Mischungen daraus verwendet werden. Als besonders günstig erweist es sich in Schicht (I) sowie in den gegebenenfalls vorhandenen weiteren polyamidhaltigen Schichten, neben Polyamid 6 kein weiteres Polyamid zu verwenden.

Bevorzugt ist ein teilkristallines Gefüge der Schicht (I), dessen Kristallite zu einem möglichst hohen Anteil sphärolithischen Charakter aufweisen und von der Oberfläche der in Schicht (I) dispergierten anisotropen Partikeln ausgehen. Transkristalline Bereiche, die von der Oberfläche der in Schicht (I) dispergierten anisotropen Partikeln ausgehen und entstehen, wenn das Polyamid enthaltend die anisotropen, nukleierenden Füllstoffe, langsam abgekühlt wird, erweisen sich als für die Knickbruchfestigkeit ungünstig. Die sphärolithisch geformten Kristallite sollten dabei, um eine möglichst hohe Knickbruchfestigkeit der Folie zu gewährleisten, einen möglichst kleinen Durchmesser aufweisen. Andererseits ist ein möglichst großer Durchmesser für eine stabile Produktion der Folie bevorzugt. Eine insgesamt bevorzugte Sphärolithgröße ist durch eine mittleren Größe der Sphärolithe zwischen 100 und 1 000 nm gekennzeichnet. Aufgrund des anisotropen Charakters der Füllstoffe können die um sie herum gebildeten Sphärolithe selbst anisotrop sein.

Die erfindungsgemäße Folie kann zur Erleichterung der Heißsiegelbarkeit eine einschichtige oder mehrschichtige Siegelschicht, auf einer Außenseite der mehr-

schichtigen Folie enthalten. Die Siegelschicht bildet somit die dem Füllgut zugewandte Innenseite der Mehrschichtfolie. Die Siegelschicht enthält in bevorzugter Form die üblicherweise als Siegelmedium verwendeten Polymere oder Mischungen aus Polymeren aus der Gruppe umfassend Copolymerisate aus Ethylen und Vinylacetat (E/VA), besonders bevorzugt mit einem Vinylacetat-Gehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers, von höchstens 20%, Copolymerisate aus Ethylen und ungesättigten Estern wie Butylacrylat oder Ethylacrylat (E/BA bzw. E/EA), Copolymerisate aus Ethylen und ungesättigten Carbonsäuren (E/AA, E/MAA), besonders bevorzugt mit einem Gehalt des Carbonsäurecomonomers, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers, von höchstens 15 %, in noch weiter bevorzugter Form höchstens 8 %, Salze der Copolymerisate aus Ethylen und ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere E/MAA, (Ionomere), besonders bevorzugt mit einem Gehalt des Carbonsäurecomonomers, bezogen auf das Gesamtgewicht des Ionomers, von höchstens 15 %, in noch weiter bevorzugter Form höchstens 10 %, Polyethylen niedriger Dichte (PE-LD), besonders bevorzugt in einer Dichte von wenigstens 0,91 g/cm³ und höchstens 0,935 g/cm³, Polyethylen hoher Dichte (PE-HD), Copolymerisate (PE-LLD) aus Ethylen und α -Olefinen mit wenigstens 3 C-Atomen, beispielsweise Buten, Hexen, Octen, 4-Methyl-1-Penten. Die Copolymerisate (PE-LLD) aus Ethylen und α -Olefinen können mit konventionellen Katalysatoren oder mit Metallocen-Katalysatoren hergestellt sein. Besonders bevorzugt sind daraus Copolymerisate (PE-LLD) aus Ethylen und α -Olefinen mit einer Dichte von wenigstens 0,90 g/cm³ und höchstens 0,94 g/cm³.

Die erfindungsgemäße Mehrschichtfolie kann zusätzlich zu Schicht (I) sowie den gegebenenfalls vorhandenen weiteren polyamidhaltigen Schichten und gegebenenfalls zur Siegelschicht auch eine oder mehrere EVOH-haltige Schichten zur Verbesserung der Sauerstoffsperreigenschaften enthalten, wobei die EVOH-haltigen Schichten bevorzugt wenigstens 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen EVOH-haltigen Schicht, eines EVOH mit wenigstens 85 und höchstens 40 Mol-% Vinylacetat, das zu wenigstens 90 % verseift ist, enthalten. In einer besonders bevor-

zugten Form ist eine EVOH-haltige Schicht zwischen zwei polyamidhaltigen Schichten plaziert.

5 Die erfindungsgemäße Folie kann zusätzlich zu Schicht (I) sowie den gegebenenfalls vorhandenen weiteren polyamidhaltigen Schichten, der Siegelschicht und/oder einer oder mehreren EVOH-haltigen Schicht(en) eine oder mehrere haftvermittelnde Schichten enthalten. Eine solche haftvermittelnde Schicht ist bevorzugt ein Kaschierklebstoff auf Basis von Polyurethanen oder Polyesterurethanen oder ein extrudierbarer Haftvermittler.

10 Zusätzlich zu Schicht (I) sowie den gegebenenfalls vorhandenen weiteren polyamidhaltigen Schichten, der Siegelschicht, einer oder mehreren EVOH-haltigen Schicht(en) und/oder einer oder mehrerer haftvermittelnder Schicht(en) kann die erfindungsgemäße Mehrschichtfolie noch weitere polymere Schichten enthalten.

15 Die erfindungsgemäße Mehrschichtfolie läßt sich bevorzugt auf Flachfolienanlagen herstellen. Dabei besteht die Möglichkeit, alle oder einen Teil der Schichten gemeinsam zu coextrudieren, d.h. die Polymere dieser Schichten als Schmelzeströme zusammenzuführen und in geschmolzener Form durch eine gemeinsame Düse
20 strömen zu lassen.

Günstig ist die Herstellung der Schichten (I) sowie gegebenenfalls vorhandener weiterer polyamidhaltiger Schichten als Flachfolie. Es können daneben weitere Schichten, insbesondere die EVOH-haltigen Schichten, in Coextrusion mit Schicht
25 (I) sowie gegebenenfalls vorhandener weiterer polyamidhaltiger Schichten hergestellt werden.

Um das Gefüge von Schicht (I) der erfindungsgemäßen Folie zu erhalten, muß die diese Schicht enthaltende Schmelze nach der Extrusion zunächst rasch abgekühlt und
30 anschließend bei höheren Temperaturen getempert werden.

Dies kann beim Flachfolienverfahren durch genügend tiefe Gießwalzentemperaturen, bevorzugt sind Temperaturen unter 80°C, erreicht werden. Dabei sollten Verweilzeiten von wenigstens 0,1 Sekunden eingehalten werden. Nach der Abschreckung erfolgt die Temperung bevorzugt auf einer weiteren Walze. Hier werden Temperaturen von wenigstens 90°C bevorzugt, besonders günstig sind Temperaturen von wenigstens 100°C. Dabei sind Verweilzeiten von wenigstens 0,05 Sekunden, bevorzugt 0,1 Sekunden günstig. Besonders bevorzugt ist ferner eine chemische oder mechanische Modifikation der Oberfläche der Temperierwalze in der Art, daß die Adhäsion der Folie auf der Temperierwalze bei hohen Temperaturen verringert wird.

Das zur Erzielung des Gefüges erforderliche Temperaturprofil kann beim Schlauchfolienprozeß durch eine Abkühlung in einem Flüssigkeitsbad oder in Kontakt mit flüssigkeitsbenetzten Oberflächen oder in Kontakt mit fließenden Flüssigkeiten erreicht werden. Bevorzugt wird als Temperierflüssigkeit Wasser verwendet. Günstig sind Temperaturen der Flüssigkeit unter 35°C. Dabei sollten Verweilzeiten von wenigstens 0,2 Sekunden eingehalten werden. Nach der Abschreckung erfolgt die Temperung bevorzugt auf einer weiteren Walze oder in Luft oder in einem Flüssigkeitsbad oder in Kontakt mit flüssigkeitsbenetzten Oberflächen oder in Kontakt mit fließenden Flüssigkeiten. Hier werden Temperaturen von wenigstens 60°C bevorzugt, besonders günstig sind Temperaturen von wenigstens 85°C. Dabei sind Verweilzeiten von wenigstens 0,2 Sekunden günstig.

Die erfindungsgemäße Mehrschichtfolie kann auch nach der Extrusion einem Reckvorgang unterzogen werden. Die Orientierung kann nur in Längsrichtung, nur in Querrichtung, zuerst in Längs- und anschließend in Querrichtung, simultan in Längs- und Querrichtung oder in Kombinationen aus diesen Schritten erfolgen. Dabei kann die Reckung für die gesamte Mehrschichtfolie oder für Teilverbunde daraus, insbesondere Schicht (I) enthaltende Teilverbunde, durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäße Mehrschichtfolie kann auf der Außenseite oder zwischen zwei inneren Schichten mit einer Schicht aus einem Metall, bevorzugt Aluminium, einem

Oxid eines Metalls oder eines Nichtmetalls, bevorzugt einem Oxid des Silizium, Eisen oder Aluminium, versehen werden. Diese Schicht weist vorzugsweise eine Dicke von 5 bis 200 nm auf. Bevorzugt ist wegen der glatten Oberfläche dieser Schichten eine Beschichtung auf einer Schicht (I), insbesondere in der Form, daß die Beschichtung nicht auf der Außenseite der Schicht (I) liegt. Günstig ist bei kaschierten Verbunden eine Beschichtung auf der dem Kaschierkleber unmittelbar zugewandten Seite einer Schicht (I).

Die erfindungsgemäße Folie kann auch auf der Außenseite, der Innenseite oder zwischen einzelnen Schichten bedruckt sein. Bevorzugt ist eine Bedruckung auf einer Schicht (I), insbesondere in der Form, daß die Beschichtung nicht auf der Außenseite der Schicht (I) liegt. Günstig ist bei kaschierten Verbunden eine Beschichtung auf der dem Kaschierkleber unmittelbar zugewandten Seite einer Schicht (I).

Überraschend wurde gefunden, daß die erfindungsgemäße Folie neben dem hervorragenden optischen Erscheinungsbild eine sehr hohe Steifigkeit bei guter Gleitfähigkeit erreicht.

Die erfindungsgemäße Folie weist zusätzlich eine sehr gute Planlage und hohe Dimensionsstabilität auf. Neben einer guten Wickelbarkeit kann sie damit in-line oder in getrennten Arbeitsgängen einem weiteren Verarbeitungsschritt wie einer Laminierung, einer Beschichtung oder einer Bedruckung unterzogen werden.

Durch die unerwartet hohen erreichbaren Produktionsgeschwindigkeiten ist eine optimale Ausnutzung betrieblicher Ressourcen möglich.

Überraschend war ferner die Tatsache, daß schon der Einsatz geringer Mengen eines nanodispersen, anisotropen, nukleierenden Füllstoffs die guten produktionstechnischen Eigenschaften ermöglicht. Entsprechende Zugabemengen führen weder bei konventionellen anisotropen Füllstoffsystemen wie Glasfasern oder Glimmer noch bei den verwendeten nanoskaligen Füllstoffen auf eine signifikante Erhöhung

der Steifigkeit sie enthaltender Polyamide. Höhere Zugabemengen der nanodispersen Füllstoffe hingegen bewirken eine Versprödung der Folie. Zusätzlich erzeugen sie im Flachfolienverfahren eine Wellenbildung der Folie auf der Gießwalze und lassen somit keine qualitativ verwertbare Produktion zu.

5

Die erfindungsgemäße Folie erweist sich als überraschend brillant bedruckbar und gut mit Barrierschichten bedampfbar.

10

Die erfindungsgemäße Folie ist mit dem erreichten Eigenschaftsbild im Verbund mit einer Siegelschicht insbesondere für Verpackungszwecke geeignet. Zusätzlich erweist sich die erfindungsgemäße Folie als überraschend gut tiefziehbar.

15

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der Folie zur Herstellung von Verpackungsmaterial, insbesondere zur Herstellung tiefgezogener Lebensmittelcontainer.

Beispiele

An den erfindungsgemäßen Beispielen und den Vergleichsbeispielen wurden die folgenden Eigenschaften wie folgt bestimmt:

5

- der E-Modul nach DIN EN ISO 527 bei einer Temperatur von 23°C und einer relativen Feuchte von 50 %. Dabei wurde das Muster einer Folienrolle entnommen und 48 Stunden vor der Messung im Meßklima konditioniert.

10

- Die Trübung nach ASTM D 1003.
- Der Glanz auf der Außenseite der Folie unter einem Winkel von 20° nach DIN 67530.

15

- Das Reibungsverhalten nach DIN 53 375. Gemessen werden die Reibkoeffizienten für die Gleitreibung zwischen Folie und Folie. Die Messung wurde bei 23°C durchgeführt.

20

- Trans-Elektronenmikroskopische Untersuchung eines Querschnitts der Folie. Dazu wurde aus der PA-Außenschicht der Folie ein Dünnschnitt in Querrichtung entnommen und mit Formalin und OsO₄ kontrastiert. Es wurde anhand eines Ausdrucks mit der Vergrößerung 15000:1 das Gefüge wie folgt charakterisiert:

25

- liegt ein im wesentlichen sphärolithisches Kristallgefüge vor?
- stellt der zahlenmäßig überwiegende Teil aller dispergierten Bestandteile der Füllstoffe in der PA-Außenschicht den Kristallisationskeim eines Sphärolithen dar?
- mittlere zahlengewichtete Größe der Sphärolithe bei vorliegendem im wesentlichen sphärolithischem Gefüge

30

- Die Produzierbarkeit als Flachfolie unter den genannten Bedingungen. Es wurde insbesondere die Stabilität und Planlage der Folie bewertet. Dabei bedeutet Stabilität die Fähigkeit der Folie, durch die Anlage ohne Verkleben und Überdehnung führbar und insbesondere wickelbar zu sein. Planlage bedeutet die Abwesenheit von Falten und lokalen Überdehnungen, die in der Regel wie oben beschrieben beim Verlassen der Gießwalze entstehen und auf der Temperierwalze eingepreßt werden. Zusätzlich wurde die Beobachtung gemacht, daß hochgefüllte Folien auf der Gießwalze eine unerwünschte Wellenstruktur bilden. Deren Auftreten führte zu einer negativen Beurteilung. Die Ergebnisse wurden gegebenenfalls differenziert nach Planlage, Stabilität und Wellenbildung in die Kategorien ++ (sehr gut), + (gut), - (schlecht) eingeteilt.
- Nachschrumpf auf der Rolle nach zweiwöchiger Lagerung bei 15 bis 20°C und 40 bis 70 % relativer Feuchte. Es wurde eine visuelle Beurteilung nach Abweichungen von der Zylindrizität der Rolle hin zu einer unregelmäßigen Oberfläche wie folgt vorgenommen:
 - ++ ohne erkennbaren Nachschrumpf, zylinderförmige Rolle
 - + leichter Nachschrumpf erkennbar
 - deutlicher Nachschrumpf erkennbar
 - starker Nachschrumpf erkennbar

Versuchsreihe 1:

- Es wurden einschichtige Flachfolien aus Polyamid 6 mit einer Dicke von 30 µm auf einer Flachfolienanlage üblicher Bauart gefertigt. Die Gießwalze hat eine Umfangsgeschwindigkeit von 100 m/min. Die Verweilzeit der Folie auf der Gießwalze betrug 0,5 Sekunden. Die Verweilzeit auf der Temperierwalze im unmittelbaren Anschluß an die Gießwalze betrug 0,2 Sekunden. Die Breite der Folien betrug 1200 mm. Das verwendete Polyamid 6 enthält 600 ppm Ethylen-Bisstearylamid und ca. 150 ppm Talkum als Nukleierungsmittel. Es weist eine relative Lösungsviskosität von 3,8 in

m-Kresol auf. Innerhalb der Versuchsreihe wurden die Temperaturen der Walzen variiert. Es wurden die optischen Eigenschaften, die Steifigkeit, der Nachschumpf sowie die Produzierbarkeit bewertet. Keine der Einstellungen wird der gestellten Aufgabe gerecht.

5

In Vergleichsbeispiel 1.1 (V1.1) betrug die Gießwalzentemperatur 120°C und die Temperierwalzentemperatur 80°C.

In Vergleichsbeispiel 1.2 (V1.2) betrug die Gießwalzentemperatur 40°C und die Temperierwalzentemperatur 40°C.

10 In Vergleichsbeispiel 1.3 (V1.3) betrug die Gießwalzentemperatur 70°C und die Temperierwalzentemperatur 120°C.

Die Ergebnisse für Versuchsreihe 1 sind in untenstehender Tabelle zusammengefaßt:

Merkmal (Einheit)	Beispiel (B) oder Vergleichsbeispiel (V)		
	PA6, 30 µm		
	V1.1	V1.2	V1.3
Temperatur Gießwalze (°C) / Temperatur Kühlwalze (°C)	120 / 80	40 / 40	70 / 120
Sphärolithisches Gefüge?	ja	ja	ja
Mittlere Sphärolithgröße (nm)	ca. 1500	ca. 10	ca. 300
Glanz (Glanzeinheiten)	121	155	166
Trübung (%)	7,4	0,6	1,7
Modul (MPa)	1740	801	1216
Gleitreibungskoeffizient Folie gegen Folie (-)	0,32	2,2	0,67
Nachschrumpf (%)	++	--	+
Produzierbarkeit (Planlage)	++	-	-
Produzierbarkeit (Stabilität)	++	-	+

5 Je nach Temperaturführung der Walzen ist die Folie aus ungefülltem PA6 entweder in den optischen Eigenschaften unbefriedigend oder weist Unzulänglichkeiten in der Produzierbarkeit und Gleitfähigkeit auf. Dabei ergeben sich bei kalter Gießwalze hinsichtlich der Bahnstabilität Vorteile durch eine Nachtemperung. Die Probleme mit der Planlage lassen sich jedoch nicht eliminieren.

Versuchsreihe 2:

10 Es wurden Flachfolien unter den Bedingungen von Vergleichsbeispiel 1.3. gefertigt. Als Polyamid wurde Polyamid 6, gefüllt mit 2 Gew.-% eines anorganischen, anisotropen Füllstoffs, verwendet.

15 In Vergleichsbeispiel 2.1. wurde als Füllstoff plättchenförmiger Glimmer mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 25 μm und einer mittleren Dicke von 0,5 μm verwendet. Der Glimmer wurde in einem Zweischnellenextruder im Polyamid dispergiert, das Extrudat anschließend granuliert, mit ungefülltem Polyamid 6 abgemischt und wie in Vergleichsbeispiel 1.3. zu einer Flachfolie verarbeitet.

20 In Vergleichsbeispiel 2.2. wurde ein Polyamid 6 mit einer relativen Lösungsviskosität von 3,6 in m-Kresol enthaltend 2 Gewichts-% nanoskalig in Plättchenform dispergiertes Schichtsilikat (Montmorillonit) verwendet. Die Montmorillonitpartikeln weisen Dicken von ca. 1 nm und Durchmesser von 100 bis 1000 nm auf.

25 Es wurden wiederum nur die optischen Eigenschaften, der Nachschrumpf sowie die Produzierbarkeit bewertet. Es stellte sich wie in Versuchsreihe 1 heraus, daß keine der Einstellungen der gestellten Aufgabe gerecht wurde.

Die Ergebnisse für Versuchsreihe 2 sind in untenstehender Tabelle zusammengefaßt:

Merkmal (Einheit)	Beispiel (B) oder Vergleichsbeispiel (V)	
	PA6, 30 μ m, Gießwalze = 70°C, Kühlwalze = 120°C	
	V2.1	V2.2
Füllstoff	2 % Glimmer	2 % Montmorillonit
Sphärolithisches Gefüge?	ja	ja
Sind Füllstoffe überwiegend Kristallisationskeime ?	nein	ja
Mittlere Sphärolithgröße (nm)	ca. 300	ca. 300
Glanz (Glanzeinheiten)	99	nicht meßbar, da wellig
Trübung (%)	8,3	2,1
Modul (MPa)	1319	2159
Gleitreibungskoeffizient Folie gegen Folie (-)	0,29	0,43
Nachschrumpf (%)	+	nicht meßbar, da wellig
Produzierbarkeit (Planlage)	-	-- (wellig)
Produzierbarkeit (Stabilität)	+	++

Glimmer zeigt danach keine die Planlage verbessernden Eigenschaften, die Folie trübt jedoch stark ein und verliert an Glanz. Es wird jedoch die Gleitfähigkeit verbessert. Die 2% Montmorillonit enthaltende Folie läßt sich aufgrund starker Wellenbildung auf der Gießwalze nicht verarbeiten und vollständig charakterisieren. Die Steifigkeit ist jedoch merklich erhöht. Sie erweist sich in Summe als unbrauchbar.

Versuchsreihe 3:

Zum Vergleich wurden die Materialien aus Versuchsreihe 2 unter den Bedingungen wie in Vergleichsbeispiel 1.2, d.h. ohne Nachtemperung, zu Folien verarbeitet. Dabei wurden die selben Eigenschaften wie in Versuchsreihe 2 untersucht.

Die Ergebnisse für Versuchsreihe 3 sind in untenstehender Tabelle zusammengefaßt:

Merkmal (Einheit)	Beispiel (B) oder Vergleichsbeispiel (V) PA6, 30 µm, Gießwalze = 40°C, Kühlwalze = 40°C	
	V3.1	V3.2
Füllstoff	2 % Glimmer	2 % Montmorillonit
Sphärolithisches Gefüge?	ja	ja
Sind Füllstoffe überwiegend Kristallisationskeime ?	nein	nein
Mittlere Sphärolith- größe (nm)	ca. 10	ca. 10
Glanz (Glanzeinheiten)	104	nicht meßbar, da wellig
Trübung (%)	7,9	2,0
Modul (MPa)	813	1498
Gleitreibungskoeffizient Folie gegen Folie (-)	1,03	1,42
Nachschrumpf (%)	--	nicht meßbar, da wellig
Produzierbarkeit (Planlage)	-	-- (wellig)
Produzierbarkeit (Stabilität)	-	+

- 5 Auch bei einer Produktionsweise ohne Nachtemperung erbringt die Zugabe von Glimmer keine Vorteile bezüglich Steifigkeit und Produzierbarkeit gegenüber ungefülltem Polyamid 6. Es entstehen lediglich Nachteile in optischer Hinsicht. Die 2 % Montmorillonit enthaltende Folie läßt sich wiederum aufgrund starker Wellenbildung auf der Gießwalze nicht verarbeiten und vollständig charakterisieren. Sie erweist sich damit trotz der hohen Steifigkeit und guten Transparenz als unbrauchbar. Die Bahnstabilität ist gegenüber Vergleichsbeispiel 2.2 mit Nachtemperung geringer, aber noch akzeptabel.
- 10

Versuchsreihe 4:

Es wurde unter den Bedingungen wie in Vergleichsbeispiel 1.2., d.h. mit kalter Gieß- und Temperierwalze, der Versuch unternommen, durch eine Verringerung des Gehalts an Montmorillonit das Problem der Wellenbildung zu eliminieren. Dazu wurde das 2 % Montmorillonit enthaltende Polyamid 6 aus Vergleichsbeispiel 2.2 mit dem ungefüllten Polyamid 6 aus Vergleichsbeispiel 1.1 so abgemischt, daß sich in der Mischung Anteile des Montmorillonit von 0,2 und 1,0 Gew.-% ergeben. Die Charakterisierung der Folie ergab das in nachstehender Tabelle aufgeführte Ergebnis:

Merkmal (Einheit)	Beispiel (B) oder Vergleichsbeispiel (V)	
	PA6, 30 µm, Gießwalze = 40°C, Kühlwalze = 40°C	
	V4.1	V3.2
Füllstoff	0,2 % Montmorillonit	1,0 % Montmorillonit
Sphärolithisches Gefüge?	ja	ja
Sind Füllstoffe überwiegend Kristallisationskeime ?	nein	nein
Mittlere Sphärolithgröße (nm)	ca. 10	ca. 10
Glanz (Glanzeinheiten)	163	157
Trübung (%)	1,2	1,8
Modul (MPa)	926	1175
Gleitreibungskoeffizient Folie gegen Folie (-)	2,02	1,95
Nachschrumpf (%)	-	-
Produzierbarkeit (Planlage)	-	-
Produzierbarkeit (Stabilität)	-	-

Die mit einer Produktionsweise ohne Nachtemperung gefertigten Folien mit abgesenktem Gehalt an Montmorillonit zeigen zwar keine Wellenbildung auf der Gießwalze, jedoch nimmt die Stabilität der Folie sowie deren Steifigkeit und Planlage ab.

Die Folien sind nicht gut gleitfähig. Zusätzlich kommt es zum Nachschrumpf auf

dem Wickel. Entsprechende Folien werden damit der gestellten Aufgabe ebenfalls nicht gerecht.

Versuchsreihe 5:

Folien mit abgestuften Gehalt an Montmorillonit wurden unter den Bedingungen wie in Vergleichsbeispiel 1.3, d.h. mit kalter Gießwalze und anschließender Nachtemperierung auf der Temperierwalze, gefertigt. Dazu wurde auf die gleiche Weise wie in Versuchsreihe 4 der Gehalt an Montmorillonit variiert. Es wurden Anteile von 0,05 Gew.-%, 0,2 Gew.-%, und 1 Gew.-% eingestellt. Zusätzlich wurden 1000 ppm eines Kaolin mit einer Partikelgröße von ca. 2 µm als Antiblockmittel hinzugesetzt. Zum Vergleich sind auch die Vergleichsbeispiele 1.3 und 2.2 mit 0 Gew.-% bzw. 2,0 Gew.-%, jedoch ohne Antiblock, aufgeführt. Die Charakterisierung der Folien ergab das in nachstehender Tabelle aufgeführte Ergebnis:

Merkmal (Einheit)	Beispiel (B) oder Vergleichsbeispiel (V) PA6, 30 µm, gefüllt mit Montmorillonit Gießwalze = 70°C, Kühlwalze = 120°C				
	V1.3	B5.1	B5.2	B5.3	V2.2
Gewichtsanteil Montmorillonit	0 %	0,05 %	0,2 %	1,0 %	2,0 %
Sphärolithisches Gefüge?	ja	ja	ja	ja	ja
Sind Füllstoffe überwiegend Kristallisationskeime ?	ja	ja	ja	ja	ja
Mittlere Sphärolithgröße (nm)	ca. 300	ca. 300	ca. 300	ca. 300	ca. 300
Glanz (Glanzeinheiten)	166	157	162	168	*
Trübung (%)	1,7	1,8	1,6	2,0	2,1
Modul (MPa)	1216	1456	1650	1803	2159
Gleitreibungskoeffizient Folie gegen Folie (-)	0,67	0,42	0,45	0,39	*
Nachschrumpf (%)	+	++	++	++	++
Produzierbarkeit (Planlage)	-	+	++	++	-- (wellig)
Produzierbarkeit (Stabilität)	+	++	++	++	++

* nicht meßbar wegen Wellen

Die erfindungsgemäßen Beispiele 5.1 bis 5.3 erweisen sich in allen Punkten als der gestellten Aufgabe entsprechend.

Patentansprüche

1. Folie mit wenigstens einer Schicht (I) aus im wesentlichen sphärolithisch kristallisiertem Polyamid enthaltend feste, anisotrope, nukleierende Füllstoffe (A) als dispergierte Bestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllstoffe (A) in Schicht (I) im zahlengewichteten Mittel aller dispergierten Bestandteile der Füllstoffe (A) in wenigstens einer, für jeden dispergierten Bestandteil frei wählbaren Richtung (r_1) eine Ausdehnung von nicht mehr als 10 nm aufweisen und die einzelnen Sphärolithe in Schicht (I) in wenigstens einer, zur Folienoberfläche senkrechten, Ebene einen Durchmesser von im zahlenmäßigen Mittel nicht über 1000 nm und nicht unter 100 nm aufweisen und der zahlenmäßig überwiegende Teil dispergierten Bestandteile der Füllstoffe (A) in Schicht (I) jeweils den Kristallisationskeim eines Sphärolithen darstellt.
2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oder mehrere weitere polyamidhaltige Schichten enthält.
3. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Schichten (I) und/oder eine oder mehrere weitere polyamidhaltige Schichten Polyamid enthalten, das zu wenigstens 90 Gewichtsprozent aus ϵ -Caprolactam gebildet ist.
4. Folie nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Sphärolithe in wenigstens einer Schicht (I) anisotrop sind.
5. Folie nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht (I) die Außenschicht der Folie bildet.
6. Folie nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oder mehrere weitere polymere Schicht(en) oder zwischen zwei

Schichten eine Schicht aus einem Metall oder Metalloxid oder eine Bedruckung enthält.

- 5 7. Verfahren zur Herstellung einer Folie mit wenigstens einer Schicht (I) aus im wesentlich sphärolitisch kristallisiertem Polyamid enthaltend feste anisotrope, nukleierende Füllstoffe als Flachfolie durch
- 10 (1) Aufschmelzen der Polymere und Ausformung der Polymerschmelze über eine Breitschlitzdüse
- (2) Abkühlung der Polymerschmelze und Erstarrung zu einer festen Folie auf einer rotierenden Walze, die eine Temperatur von höchstens 80°C aufweist, für wenigstens 0,1 Sekunden
- 15 (3) Erwärmung der Folie auf einer rotierenden Walze, die eine Temperatur von wenigstens 90°C aufweist, für wenigstens 0,05 Sekunden.
8. Verwendung einer Folie nach einem der vorherigen Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von Containern auf Form-Füll-Siegel-Maschinen.
- 20 9. Verwendung einer Folie nach einem der vorherigen Ansprüche 1 bis 6 zur Verpackung von Lebensmitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/07716

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K13/02 C08J5/18 B32B27/34 //(C08K13/02,C08K3:34,
5:20)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C08J B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 99 29767 A (KORBEE ROLAND ALEXANDER ; DSM NV (NL); GEENEN ALBERT ARNOLD VAN (NL) 17 June 1999 (1999-06-17) page 6, paragraph 3 page 10, paragraph 2 claims 1,3,6,15	1,3,4
A	EP 0 358 415 A (UBE INDUSTRIES ; TOYOTA MOTOR CO LTD (JP); TOYODA CHUO KENKYUSHO KK) 14 March 1990 (1990-03-14) cited in the application claims 1,2,5,18	1,3,7
A	WO 88 02763 A (ALLIED CORP) 21 April 1988 (1988-04-21) page 3, paragraph 1	1,3
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 January 2000

Date of mailing of the international search report

10/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engel, S

onal Application No

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/07716

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9929767	A	17-06-1999	NL 1007767 C	14-06-1999
			AU 1446399 A	28-06-1999
EP 0358415	A	14-03-1990	JP 2069562 A	08-03-1990
			JP 7039540 B	01-05-1995
			JP 2102261 A	13-04-1990
			JP 8019230 B	28-02-1996
			JP 2105856 A	18-04-1990
			JP 2603314 B	23-04-1997
			JP 2173160 A	04-07-1990
			JP 2565557 B	18-12-1996
			DK 439889 A	07-03-1990
			FI 894148 A	07-03-1990
			US 5248720 A	28-09-1993
WO 8802763	A	21-04-1988	US 4749736 A	07-06-1988
			AT 91140 T	15-07-1993
			DE 3786407 A	05-08-1993
			DE 3786407 T	14-10-1993
			EP 0335873 A	11-10-1989
			JP 2549683 B	30-10-1996
			JP 2500917 T	29-03-1990
			KR 9503267 B	07-04-1995
JP 54080379	A	27-06-1979	JP 1317324 C	15-05-1986
			JP 59033099 B	13-08-1984
EP 0302483	A	08-02-1989	DE 3726125 A	16-02-1989
			JP 1066269 A	13-03-1989
			US 4866115 A	12-09-1989



.

..

✓

Q

4

.

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07716

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08K13/02 C08J5/18 B32B27/34 //(C08K13/02, C08K3:34, 5:20)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K C08J B32B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 99 29767 A (KORBEE ROLAND ALEXANDER ; DSM NV (NL); GEENEN ALBERT ARNOLD VAN (NL) 17. Juni 1999 (1999-06-17) Seite 6, Absatz 3 Seite 10, Absatz 2 Ansprüche 1,3,6,15	1,3,4
A	EP 0 358 415 A (UBE INDUSTRIES ; TOYOTA MOTOR CO LTD (JP); TOYODA CHUO KENKYUSHO KK) 14. März 1990 (1990-03-14) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,2,5,18	1,3,7
A	WO 88 02763 A (ALLIED CORP) 21. April 1988 (1988-04-21) Seite 3, Absatz 1	1,3
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Januar 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/02/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engel, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 003, no. 100 (C-056), 24. August 1979 (1979-08-24) & JP 54 080379 A (TORAY IND INC), 27. Juni 1979 (1979-06-27) Zusammenfassung</p>	1,3,7
A	<p>-----</p> <p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 1981, Columbus, Ohio, US; abstract no. 463126, GURATO, G.: "experimental methodology for studying heterogeneous nucleation" XP002129172 Zusammenfassung & ATTI CONV.-SC. CRIST. POLIM., 1979, Seiten 176-194,</p>	1,3
A	<p>-----</p> <p>EP 0 302 483 A (BASF AG) 8. Februar 1989 (1989-02-08) Seite 3, Zeile 26 - Zeile 30 -----</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07716

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9929767	A	17-06-1999	NL	1007767 C	14-06-1999
			AU	1446399 A	28-06-1999
EP 0358415	A	14-03-1990	JP	2069562 A	08-03-1990
			JP	7039540 B	01-05-1995
			JP	2102261 A	13-04-1990
			JP	8019230 B	28-02-1996
			JP	2105856 A	18-04-1990
			JP	2603314 B	23-04-1997
			JP	2173160 A	04-07-1990
			JP	2565557 B	18-12-1996
			DK	439889 A	07-03-1990
			FI	894148 A	07-03-1990
			US	5248720 A	28-09-1993
WO 8802763	A	21-04-1988	US	4749736 A	07-06-1988
			AT	91140 T	15-07-1993
			DE	3786407 A	05-08-1993
			DE	3786407 T	14-10-1993
			EP	0335873 A	11-10-1989
			JP	2549683 B	30-10-1996
			JP	2500917 T	29-03-1990
			KR	9503267 B	07-04-1995
JP 54080379	A	27-06-1979	JP	1317324 C	15-05-1986
			JP	59033099 B	13-08-1984
EP 0302483	A	08-02-1989	DE	3726125 A	16-02-1989
			JP	1066269 A	13-03-1989
			US	4866115 A	12-09-1989

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts WW 5559-WO Pt	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/07716	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 14/10/1999
	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 16/10/1998
Anmelder WOLFF WALSRÖDE AKTIENGESELLSCHAFT et al.	

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ keine der Abb.

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

EP 99/07716

IPK 7 C08K13/02 C08J5/18 B32B27/34 //(C08K13/02,C08K3:34,
5:20)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 003, no. 100 (C-056), 24. August 1979 (1979-08-24) & JP 54 080379 A (TORAY IND INC), 27. Juni 1979 (1979-06-27) Zusammenfassung ---	1,3,7
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 1981, Columbus, Ohio, US; abstract no. 463126, GURATO, G.: "experimental methodology for studying heterogeneous nucleation" XP002129172 Zusammenfassung & ATTI CONV.-SC. CRIST. POLIM., 1979, Seiten 176-194, ---	1,3
A	EP 0 302 483 A (BASF AG) 8. Februar 1989 (1989-02-08) Seite 3, Zeile 26 - Zeile 30 -----	1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

EP 99/07716

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9929767	A	17-06-1999	NL 1007767 C	14-06-1999
			AU 1446399 A	28-06-1999
EP 0358415	A	14-03-1990	JP 2069562 A	08-03-1990
			JP 7039540 B	01-05-1995
			JP 2102261 A	13-04-1990
			JP 8019230 B	28-02-1996
			JP 2105856 A	18-04-1990
			JP 2603314 B	23-04-1997
			JP 2173160 A	04-07-1990
			JP 2565557 B	18-12-1996
			DK 439889 A	07-03-1990
			FI 894148 A	07-03-1990
			US 5248720 A	28-09-1993
WO 8802763	A	21-04-1988	US 4749736 A	07-06-1988
			AT 91140 T	15-07-1993
			DE 3786407 A	05-08-1993
			DE 3786407 T	14-10-1993
			EP 0335873 A	11-10-1989
			JP 2549683 B	30-10-1996
			JP 2500917 T	29-03-1990
			KR 9503267 B	07-04-1995
JP 54080379	A	27-06-1979	JP 1317324 C	15-05-1986
			JP 59033099 B	13-08-1984
EP 0302483	A	08-02-1989	DE 3726125 A	16-02-1989
			JP 1066269 A	13-03-1989
			US 4866115 A	12-09-1989

THIS PAGE BLANK (USPTO)
